



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 22 339 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 22 339.7
⑳ Anmeldetag: 28. 5. 97
㉑ Offenlegungstag: 3. 12. 98

⑤ Int. Cl.⁸:
B 32 B 27/32
B 32 B 33/00
B 29 C 45/14
E 04 F 13/08
E 04 F 15/02

DE 197 22 339 A 1

① Anmelder:
Targor GmbH, 55116 Mainz, DE

⑦ Erfinder:
Ebert, Claus, 61476 Kronberg, DE; Müller, Klaus,
65843 Sulzbach, DE

⑥ Entgegenhaltungen:
DE 42 20 507 A1
DE-OS 16 29 691
DE-OS 16 29 641
DE-Z: Plastverarbeiter, 35. Jahrg., 1984,
Nr. 3, S. 26-28;
DE-Z: Kunststoff-Journal, Nr., 10, 1980,
S. 8, 10, 12, 14, 51;
DE-Z: Plastverarbeiter, 32. Jahrg., 1981,
Nr. 12, S. 1629-1633;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ **Schichtverbundmaterial mit kratzfester Oberfläche, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

⑦ Schichtverbundmaterial mit wenigstens einer dekorativ ausgestalteten und gegen mechanische Einflüsse resistenten Oberfläche, wobei dieses wenigstens eine Trägerschicht aus Polypropylen, eine darauf angeordnete Dekorschicht und eine darauf angeordnete hitzegehärtete Schicht enthält.

Als Trägerschicht des Schichtverbundmaterials wird insbesondere ein isotaktisches Polypropylen oder ein Propylenblockcopolymerisat mit bis zu 17 Gew.-Ethylenanteilen, bezogen auf das Gewicht des Propylenpolymeren, oder ein Copolymerisat des Propylens mit einem anderen Alpha-Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen verwendet.

DE 197 22 339 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Schichtverbundmaterial mit wenigstens einer dekorativ ausgestalteten und gegen mechanische Einflüsse resistenten Oberfläche und auf ein Verfahren zur Herstellung dieses Schichtverbundmaterials.

5 Schichtverbundmaterialien der gattungsgemäßen Art sind bekannt und bestehen im wesentlichen aus einem Kernmaterial aus Holz oder zumindest holzähnlichem Material wie Holzfasermaterial oder unter Harzzusatz verpreßten Hinzelpapieren, auf das unter Einwirkung von Hitze und Druck Dekormaterialien wie Holz- oder Marmormaserungen in Kombination mit vernetzbaren Harzmaterialien (Overlays) aufgebracht werden. Derartige Materialien sind z. B. in dem Firmenprospekt Iuwid beschrieben.

10 Die bekannten Materialien haben allerdings den Nachteil, daß sie eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber von den Rändern her in die Kernschicht eindringender Feuchtigkeit aufweisen, weil das Holz oder das holzähnliche Material unter dem Einfluß von Feuchtigkeit zum Aufquellen neigt. Darüber hinaus ist das Verpressen der Verbundmaterialien ein in bezug auf die dafür notwendige Energie und die Kosten aufwendiges Verfahren, weil das Verpressen bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180°C und Drücken von bis zu 200 N/cm² durchgeführt werden muß, woran sich dann zusätzlich noch eine mehrtägige Nachpressbehandlung anschließt, damit ein Plattenverzug ausgeschlossen und eine optimal geschlossene Oberfläche realisiert wird.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Schichtverbundmaterial mit wenigstens einer dekorativen Oberfläche bereitzustellen, das gegen Feuchtigkeit und andere ähnliche Umwelteinflüsse wie Zigaretteenglut oder Chemikalien unempfindlich ist, das eine verbesserte Abriebfestigkeit und eine hohe Druckfestigkeit besitzt und das sich auf einfache Art kostengünstig herstellen läßt.

20 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Schichtverbundmaterial der eingangs genannten Gattung, dessen Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, daß es wenigstens eine Trägerschicht aus Polypropylen, eine darauf angeordnete Dekorschicht und eine darauf angeordnete hitzegehärtete Schicht enthält.

Die Trägerschicht des Schichtverbundmaterials besteht aus einem isotaktischen Polypropylen mit einem Isotaxieindex von wenigstens 95% oder einem Propylenblockcopolymerisat mit bis zu 17 Gew.-% Äthylenanteilen, bezogen auf das Gewicht des Propylenpolymeren, oder einem Copolymerisat des Propylens mit einem anderen Alpha-Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen, das einen Schmelzindex MFR 230/5 nach ISO 1133 von 0,1 bis 25 g/10 min, vorzugsweise bis maximal 16 g/10 min besitzt. Das Material der Trägerschicht enthält 0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, an verstärkenden Füllstoffen, wie Bariumsulfat, Magnesiumhydroxyd, Talkum mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,1 bis 10 µm, gemessen nach DIN 66 115, Holz, Flachs, Kreide, Glasfasern, beschichteten Glasfasern, Glaskugeln oder Mischungen von diesen. Außerdem kann das Material der Trägerschicht noch die üblichen Zusatzstoffe wie Licht-, UV- und Wärmestabilisatoren, Pigmente, Ruße, Gleitmittel, Flammschutzmittel und dergleichen in den üblichen und erforderlichen Mengen erhalten.

Die Dekorschicht kann aus einem Kunststoffmaterial bestehen, das eine Prägung oder eine Färbung oder beides in Kombination aufweist. Die Dekorschicht kann aber auch aus Papier oder aus einem Gewebe oder einem papierähnlichen oder gewebeähnlichen oder holzähnlichen oder metallähnlichen Material aufgebaut sein.

35 Die auf der Dekorschicht angeordnete hitzegehärtete Schicht (Overlay) besteht aus einem duroplastischen Kunststoffmaterial, das durch Hitzeeinwirkung während der Herstellung des Schichtverbundmaterials vernetzt wird. Derartige Materialien sind als solche bekannt und unter der Bezeichnung TMO 361-661 bei Firma Casco in Lissen, Deutschland, erhältlich.

Die Schichtkombination aus Dekorschicht plus Overlay (Imprägnat) kann erfindungsgemäß wahlweise einseitig oder auch beidseitig auf der Trägerschicht angeordnet sein.

Die Gesamtdicke des erfindungsgemäßen Schichtverbundmaterials liegt im Bereich von 3 mm bis 20 mm, vorzugsweise von 5 mm bis 10 mm, wobei auf die Trägerschicht wenigstens 80%, vorzugsweise wenigstens 90%, der Gesamtdicke entfallen.

45 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtverbundmaterials werden die Materialien für die Dekorschicht und das Overlay die beide in Form dünner flexibler Folien, sogenannter Imprägnate, vorgelegt werden, mit dem Material für die Trägerschicht hinterspritzt. Dazu wird das verstärkte Polypropylen in einem Extruder auf eine Temperatur von wenigstens 250°C, vorzugsweise von wenigstens 265°C, erhitzt und dann unter einem Druck von wenigstens 80 N/cm², vorzugsweise von wenigstens 90 N/cm², in die Spritzgußkammer einer Spritzgießmaschine gebracht, in die vorher die Folien für die Dekorschicht und hitzegehärtete Schicht eingelegt worden waren. Unter Beibehaltung eines Nachdrucks von wenigstens 70 N/cm², vorzugsweise von wenigstens 80 N/cm², wird dann das Werkzeug innerhalb einer Zeit von maximal 4 min, vorzugsweise von maximal 3 min, auf eine Temperatur von maximal 60°C, vorzugsweise von maximal 50°C, abgekühlt und dann aus der Spritzgußkammer entnommen.

50 Überraschend zeigt sich, daß das Schichtverbundmaterial eine hervorragende Haftung der einzelnen Schichten untereinander aufweist, wenn die obengenannten Verfahrensbedingungen bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtverbundmaterials eingehalten werden. Um die Haftung der Schichten untereinander noch weiter zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, wenn das Overlay vor dem Einlegen in die Spritzgußkammer einer Flammbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C unterzogen wird, die vorzugsweise beidseitig durchgeführt wird.

60 Das erfindungsgemäße Schichtverbundmaterial eignet sich überraschend gut zur Herstellung von allen Formteilen, bei denen eine dekorative Oberfläche mit besonderer Resistenz gegen mechanische Beschädigungen kombiniert sein soll. Die bevorzugte Verwendung des erfindungsgemäßen Schichtverbundmaterials sind Bodenbeläge und Wandpaneele. Für diesen Zweck werden einzelne flächenhafte Formteile aus dem erfindungsgemäßen Schichtverbundmaterial hergestellt und durch Zusammenlegen zu einem Boden- oder Wandbelag zusammengefügt. Um dem Fachmann das Zusammenlegen für den bevorzugten Verwendungszweck leichter zu machen, sind die Formteile aus dem erfindungsgemäßen Schichtverbundmaterial vorteilhaft mit seitlichen Schnappelementen in der Art von Nut und Feder ausgestattet. In dieser vorteilhaften Ausführungsform werden aus den erfindungsgemäßen Schichtverbundmaterialien flächenhafte Formteile hergestellt, die an einer Stirnseite und einer Längsseite seitlich wulstförmige Überstände aufweisen und an der entgegen-

DE 197 22 339 A 1

gesetzten Stirnseite und der entgegengesetzten Längsseite zu den wulstförmigen Überständen geometrisch spiegelbildlich ausgebildete Ausnehmungen besitzen. Dadurch wird ein paßgenaues Aneinanderfügen der flächentaften Formteile auf einfache Art und Weise zuverlässig ermöglicht.

In den nachfolgenden Beispielen soll die Erfindung für den Fachmann noch näher erläutert werden. Im Rahmen der Ausführungsbeispiele wurden folgende Meßmethoden angewandt:

Das Verhalten gegenüber Wasserdampf wurde nach EN 438-2.24 bestimmt;
die Abriebfestigkeit wurde nach DIN 438-2.6 bei 6000 bis 10 000 U/min bestimmt;
die Druckfestigkeit wurde durch Kugelfalltest nach EN 438 bei 8 mm Trägerplatte, Abdruckgröße: 5,5 mm, bestimmt;
die Resistenz gegen Zigaretteglut wurde nach DIN 438-2.18 bestimmt;
die Chemikalienbeständigkeit wurde nach DIN 51958 bestimmt;
die Kratzfestigkeit wurde nach ISO 1518 bestimmt;
die Haftfestigkeit wurde bestimmt, indem mit einem Rasiernmesser kreuzförmig parallele Schnitte (Gitterschnitte) in die Oberfläche eines Formteils eingebracht wurden. Dann wurde ein Klebeband auf die mit den Schnitten versehene Oberfläche aufgepreßt und danach wurde das Klebeband im rechten Winkel kräftig von der Oberfläche abgezogen.

Wenn mit dem Klebeband keine Segmente von der Oberfläche entfernt werden konnten, wurde die Haftfestigkeit mit "4" bezeichnet, wenn sich einzelne Segmente in einer Menge von bis zu 10% der Gesamtbelagung abziehen ließen, wurde das Ergebnis mit "±" bezeichnet, und wenn mehr als 10% der gesamten Oberfläche abgezogen werden konnte wurde das Ergebnis mit "-" bezeichnet.

Beispiel 1

Ein talkunverstärktes Polypropylen mit einem Talkumgehalt von 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, wurde auf eine Temperatur von 280°C erhitzt und unter einem Spritzdruck von 100 N/cm² in eine flache Spritzgußkammer eingespritzt, in die vorher ein Overlay TMO 461 und eine Dekorfolie mit Holzurnier aus Polypropylen eingelegt worden war. Unter Aufrechterhaltung eines Nachdrucks von 90 N/cm² wurde das Werkzeug innerhalb einer Zeitdauer von 2 min auf eine Temperatur von 50°C abgekühlt, dann wurde die Spritzgußkammer geöffnet und das entstandene Formteil entnommen. Die Ergebnisse der Messungen an dem Formteil sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde der Spritzdruck auf 75 N/cm², der Nachdruck auf 70 N/cm², die Abkühlzeit auf 4 min und die Endtemperatur auf 60°C eingestellt. Die Meßwerte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden in die flache Spritzgußkammer beidseitig Overlays, die durch Flammbehandlung bei 70°C vorbehandelt waren, und Dekorfolien eingelegt. Als Ergebnis wurde ein beidseitig mit dekorativen Oberflächen versehenes Formteil erhalten, die Meßwerte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurde die Temperatur des Polymeren auf 240°C und die Abkühlzeit auf 1,5 min eingestellt. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurde die Abkühltemperatur auf 100°C eingestellt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 3

Zum Vergleich mit dem Stand der Technik wurde eine handelsübliche Platte, hergestellt gemäß dem Firmenprospekt Hwuid, mit einem Kern aus Holzfasermaterial getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

	Beispiele			Vergleichsbeispiele		
	1	2	3	1	2	3
Verhalten in Wasserdampf	kV ¹⁾	kV	kV	Delaminierung	Teildelaminierung	Aufquellen
Abriebfestigkeit u/min	8.000	8.000	8.000	6.000	6.000	8.000
Druckfestigkeit	< 5,5 mm	< 6 mm	< 5,5 mm	< 8 mm	< 8 mm	< 7 mm
Zigarettenbeständigkeit	kV	Bräunung	kV	-	Schwarzfärbung	kV
Chemikalienbeständigkeit	resistent	Teilablösung	resistent	-	Teilablösung	resistent
Kratzfestigkeit	> 30 N	24,5 N	> 30 N	-	15 N	> 30 N
Haftfestigkeit	+	±	+	-	-	+

¹⁾ keine Veränderung "kV"

Patentansprüche

- Schichtverbundmaterial mit wenigstens einer dekorativ ausgestalteten und gegen mechanische Einflüsse resistenten Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es wenigstens eine Trägerschicht aus Polypropylen, eine darauf angeordnete Dekorschicht und eine darauf angeordnete hitzegehärtete Schicht enthält.
- Schichtverbundmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägerschicht des Schichtverbundmaterials ein isotaktisches Polypropylen oder ein Propylenblockcopolymerisat mit bis zu 17 Gew.-% Äthylenanteilen, bezogen auf das Gewicht des Propylenpolymeren, oder ein Copolymerisat des Propylens mit einem anderen Alpha-Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und mit einem Schmelzindex MFR 230/5 nach ISO 1133 von 0,1 bis 25 g/10 min, vorzugsweise bis maximal 16 g/10 min, enthält.
- Schichtverbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägerschicht zusätzlich Verstärkungsmaterial in einer Menge von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, enthält, und daß das Verstärkungsmaterial Bariumsulfat, Magnesiumhydroxid, Talkum, Holz, Flachs, Kreide, Glasfasern oder Glaskugeln enthält.
- Schichtverbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dekorschicht aus einem Kunststoffmaterial besteht, das eine Prägung oder eine Färbung oder beides in Kombination aufweist, oder aus Papier oder aus einem Gewebe oder einem papierähnlichen oder gewebeähnlichen oder holzähnlichen Material.
- Schichtverbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die auf der Dekorschicht angeordnete hitzegehärtete Schicht aus einem Kunststoffmaterial besteht, das durch Hitzeinwirkung während der Herstellung des Schichtverbundmaterials vernetzt wird.
- Schichtverbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß seine Gesamtdicke im Bereich von 3 mm bis 20 mm, vorzugsweise von 5 mm bis 10 mm liegt, wobei auf die Trägerschicht wenigstens 80%, vorzugsweise wenigstens 90% der Gesamtdicke entfallen.
- Verfahren zur Herstellung eines Schichtverbundmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Materialien für die Dekorschicht und die hitzegehärtete Schicht die beide in Form dünner flexibler Folien vorgelegt werden, mit dem Material für die Trägerschicht hinterspritzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 7 **dadurch gekennzeichnet**, daß das verstärkte Polypropylen in einem Extruder auf eine Temperatur von wenigstens 250°C, vorzugsweise von wenigstens 265°C, erhitzt wird und dann unter einem Druck von wenigstens 80 N/cm², vorzugsweise von wenigstens 90 N/cm², in die Spritzgußkammer einer Spritzgießmaschine gebracht wird, in die vorher die Folien für die Dekorschicht und hitzegehärtete Schicht eingelegt worden waren, und daß dann unter Beibehaltung eines Nachdrucks von wenigstens 70 N/cm², vorzugsweise von wenigstens 80 N/cm², das Werkzeug innerhalb einer Zeit von maximal 4 min, vorzugsweise von maximal 3 min, auf eine Temperatur von maximal 60°C, vorzugsweise von maximal 50°C, abgekühlt wird.
- Verwendung eines Schichtverbundmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Fußbodenbelägen oder Wandpaneelen.